

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

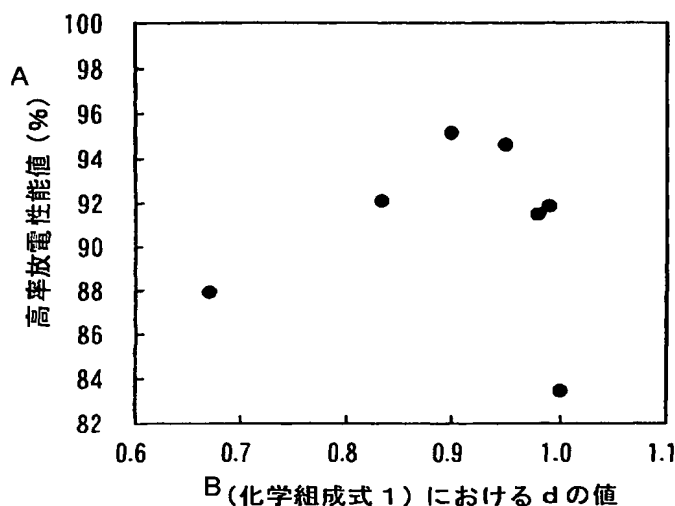
(10) 国際公開番号  
WO 03/081698 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/58, 4/02, 10/40 [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03691
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-88229 2002 年 3 月 27 日 (27.03.2002) JP  
特願2002-137870 2002 年 5 月 14 日 (14.05.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
ユアサコーポレーション (YUASA CORPORATION)
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塩崎 竜二 (SH-IOZAKI, Ryuji) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社ユアサコーポレーション内 Osaka (JP). 藤井 明博 (FUJII, Akihiro) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社ユアサコーポレーション内 Osaka (JP). 稲益 徳雄 (INAMASU, Tokuo) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社ユアサコーポレーション内 Osaka (JP). 中川 裕江 (NAKAGAWA, Hiroe) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社ユアサコーポレーション内 Osaka (JP). 小園 卓 (KOZONO, Suguru) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社ユアサコーポレーション内 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: ACTIVE SUBSTANCE OF POSITIVE ELECTRODE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 正極活物質およびそれを用いた非水電解質電池



A...HIGH-RATE DISCHARGE PERFORMANCE VALUE (%)  
B...VALUE OF d IN (CHEMICAL COMPOSITION FORMULA 1)

(57) Abstract: An active substance of positive electrode that enables obtaining a battery exhibiting high energy density and excellent high-rate discharge performance and, even when high-temperature charging is effected, suffering less deterioration of battery performance; and a nonaqueous electrolyte battery containing the same. The positive electrode active substance is composed at least of lithium (Li), manganese (Mn), nickel (Ni), cobalt (Co) and oxygen (O), and contains a double oxide of the chemical composition formula:  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$  (wherein  $0 < a \leq 1.3$ ,  $|b-c| \leq 0.05$ ,  $0.6 \leq d < 1$ ,  $1.7 \leq e \leq 2.3$ , and  $b+c+d=1$ ). The nonaqueous electrolyte battery comprises a positive electrode containing the above active substance, a negative electrode and a nonaqueous electrolyte.

[続葉有]



目 3 番 2 1 号 株式会社ユアサコーポレーション内  
Osaka (JP). 温田 敏之 (NUKUDA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒  
569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目 3 番 2 1 号  
株式会社ユアサコーポレーション内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 内藤 照雄 (NAITO, Teruo); 〒107-6029 東京都  
港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 9 階  
信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,  
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受  
領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

高いエネルギー密度を有し、優れた高率放電性能を有し、高温で充電した場合  
においても電池性能の低下が少ない電池を得ることのできる正極活物質、及び、  
これを用いた非水電解質電池を提供する。

正極活物質は、少なくともリチウム (Li)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、  
コバルト (Co) および酸素 (O) より構成され、次の化学組成式;  $Li_a Mn_b Ni_c Co_d O_e$ 。  
(但し、 $0 < a \leq 1.3$ 、 $|b - c| \leq 0.05$ 、 $0.6 \leq d < 1$ 、 $1.7 \leq e \leq 2.3$ 、 $b + c + d = 1$ ) で示される複合酸化物を含む。  
非水電解質電池は、前記正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備  
える。

## 明 細 書

## 正極活物質およびそれを用いた非水電解質電池

## &lt;技術分野&gt;

本発明は、正極活物質およびそれを用いた非水電解質電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、高いエネルギー密度を有し、優れた高率放電性能を有し、高温で充電した場合においても電池性能の低下が少ない正極活物質及びそれを用いた非水電解質電池、並びに、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物の特徴である高い熱安定性を維持し、エネルギー密度が高く、優れた高率放電性能を有し、自己放電を抑制し保存性能に優れた非水電解質電池に関するものである。

## &lt;背景技術&gt;

リチウム二次電池等の非水電解質二次電池は、エネルギー密度が高く、高い電圧が取り出せることから、小型携帯端末や移動体通信装置等に用いる電源として広く使用されている。

現在、小型民生用途へのリチウム二次電池の正極活物質には、空間群  $R\bar{3}m$  に属する層状構造の  $Li-Co$  複合酸化物（以下、 $LiCoO_2$  ともいう）が主に使用されている。この理由は、前記  $LiCoO_2$  が  $3.9V$  (vs.  $Li/Li^+$ ) 付近で平坦な放電電位を示すことに加え、放電末期においても前記  $LiCoO_2$  固相内においてリチウムイオン拡散の遅延程度が小さいので、これに伴う放電分極を小さくでき、長時間にわたって高いエネルギーを取り出すことができるためである。さらに、充電方向に  $4.3V$  (vs.  $Li/Li^+$ ) 程度まで  $Li$  イオンを引き抜いても結晶構造は菱面体晶結晶を維持するので、充放電サイクル性能にも優れている。このように、前記  $LiCoO_2$  は高いエネルギー密度と良好な充放電サイクル性能を示す正極活物質である。

なお、空間群の表記について、本来「 $R\bar{3}m$ 」の数字「3」上にバー（横線）を付して表記すべきところ、本明細書内においては便宜上「 $R\bar{3}m$ 」との表記をもって同一の意味を表すものとした。

同じように 4 V 付近に作動電位を有する正極活物質として、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) がある。しかし、前記  $\text{LiNiO}_2$  は理論的に放電可能な容量は大きいものの、放電電位が前記  $\text{LiCoO}_2$  に比して低いことや、充電時の活物質の熱安定性に劣るといった問題のために、実用化する上での課題が多く残されている。

また、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) についても同じように、Li を Mn 部位に一部置換することで、4 V 付近に作動電位を有し、平坦な放電電位を発現させることが可能であるが、理論放電容量が小さいといった問題や、高温環境下において活物質から Mn 種が溶出することに起因して電池性能を低下させるといった問題があった。この Mn 種溶出の問題は、3 価 Mn のヤーノーテラー歪みによるものと説明されている。

また、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  の化学組成式で示される材料についても多くの研究がなされている。これは、 $\text{LiCoO}_2$ — $\text{LiNiO}_2$  が全組成範囲で固溶体を形成することを利用して、両活物質の持つメリットを補完しようとする思想とみられるが、やはり Ni が混入することで、前記  $\text{LiCoO}_2$  に比べて充電時の熱安定性に劣るといった点で、前記  $\text{LiCoO}_2$  の特性を上回るものではない。

このように、前記  $\text{LiCoO}_2$  は現在知られている 4 V 級活物質の中では最も良好な性能を示すため、小型民生用途向けの市場においてほぼ独占的に使用されるに至っている。しかし、昨今の小型通信機器の高機能化はめざましいものがあり、さらなる電池特性の向上が強く望まれている。

前記  $\text{LiCoO}_2$  の特性をさらに改善することを目的として、特許第 3162437 号公報には、前記  $\text{LiCoO}_2$  結晶構造の Co サイトを Zn, Cu, Si, Mg, P, Be, Ca, Sr, Ba または Ra の元素で置換する技術が、また、特開平 11-7958 号公報や特開平 11-73958 号公報には、同じく Al 元素で置換する技術が報告されている。しかしながら、これらの置換元素は 4 V 付近で電極反応を示さないため、これらの置換元素が活物質内に存在することによって放電容量が低下するといった問題があった。特に、Al 元素が活物質中に含まれると、活物質の嵩密度を低下させるため、電池のエネルギー密度が低下するといった問題があった。

また、前記  $\text{LiCoO}_2$  を高温で充電した場合には、 $\text{Li}$  イオンが過度に引き抜かれる傾向のあることが問題となっていた。充電時に  $\text{Li}$  イオンの過度の引き抜きが生じると、負極側に過度の  $\text{Li}$  が取り込まれようとする。このとき、負極に吸蔵しきれない  $\text{Li}$  が負極上で金属  $\text{Li}$  となって析出すると考えられ、このようにして析出した金属  $\text{Li}$  は、再び溶解して活物質として利用されることはほとんどない。このため、電池容量は低下するのみならず、析出した  $\text{Li}$  がセパレータを貫通して内部短絡を起こす虞があった。

一方、電気自動車や電力貯蔵での使用を目的とした大型電池においては、電極スケールが大きいこと、電池内に蓄熱が起こりやすいことなどから、電極に用いる活物質の高い熱安定性が要求される。そこで、そのような大型電池に用いる正極活物質としては、リチウムニッケル酸化物やリチウムコバルト酸化物の使用を避け、熱安定性の高いことを理由として、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物が採用される傾向にある。

しかしながら、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物は、重量あたりのエネルギー密度がリチウムコバルト酸化物の 70% 程度と小さく、さらに保存性能および充放電サイクル性能に関しても  $\text{Mn}^{2+}$  の溶出に伴う不活性化に代表される活物質の劣化速度が大きく、電池としての寿命が短いという問題点があった。

このような観点から、エネルギー密度を改善する目的で、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物 ( $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_4$ ) と  $\text{LiCoO}_2$  および  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  とポリアニリンとを混合した正極を用いる技術が特開 2001-319647 号公報に開示されている。この技術の特徴は、リチウムマンガン酸化物に充電容量の大きな  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  とポリアニリンとを混合することにより、初回充電時に負極の被膜形成等によって不活性化する  $\text{Li}$  量を補うことができるため、電池としての容量の増加が図れるところにある。しかしながら、前記  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  は、熱安定性が充分でないため、たとえ少ない混合比率であっても大型電池へ採用するには問題があった。また、ポリアニリンの充放電反応領域は 3 V 付近であるため、4 V 領域での使用を主とした上記組み合わせにおいては前記ポリアニリンは充電容量に殆ど寄与しないといった

問題点があった。

また、特開 2002-100358 号公報には、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}_z\text{O}_2$ （ただし、 $x$  は  $0.9 \leq x \leq 1.2$ 、 $y$  は  $0.40 \leq y \leq 0.60$ 、 $z$  は  $0 \leq z \leq 0.2$  であり、 $M$  は  $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Al}$  原子のいずれかから選択される。）で表されるリチウム－ニッケル－マンガン－ $M$  複合酸化物と、 $\text{Fd}3m$  スピネル構造を有し、 $\text{Li}_p\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ただし、 $p$  は  $1 \leq p \leq 1.3$  である。）で表されるリチウム－マンガンスピネル複合酸化物とを混合して用いる技術が開示されている。しかしながら、同公報中にも指摘されているように、該  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}_z\text{O}_2$  はスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物よりもさらに高率放電性能に劣る活物質であるため、優れた高率放電性能を有するリチウム二次電池とすることができないといった問題点があった。

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、高いエネルギー密度を有し、優れた高率放電性能を有し、高温で充電した場合においても電池性能の低下が少ない電池を得ることのできる正極活物質、及び、これを用いた非水電解質電池を提供することである。

また本発明の別の目的は、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物の特徴である高い熱安定性を維持し、エネルギー密度が高く、優れた高率放電性能を有し、自己放電を抑制し保存性能に優れた非水電解質電池を提供することである。

#### <発明の開示>

上記課題を解決するため、本発明者らは、鋭意検討の結果、特定の組成を有する複合酸化物を正極活物質として用いることによって、高いエネルギー密度を有し、高率放電性能と高温充電性能に優れた非水電解質電池が得られることを見出し、本発明に至った。

また本発明者らは特に大型電池への適用を念頭に置き、特に高率放電性能の向上を目的として、スピネル構造のリチウムマンガン酸化物に混合して用いる活物質材料について検討を重ねた結果、スピネル構造のリチウムマンガン酸化物（A）に前記の複合酸化物（B）を混合して用いることにより、高い熱安定性を損な

うことなく、高エネルギー密度を有し、高率放電性能に優れ、保存性能に優れた非水電解質電池が得られることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明の技術的構成および作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の正否は本発明を制限するものではない。

すなわち、本発明は、以下の(1)～(5)の通りである。

(1) 少なくともリチウム(Li)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)および酸素(O)より構成され、次の化学組成式；



$$\begin{aligned} (\text{但し、} \quad & 0 < a \leq 1.3 \\ & |b - c| \leq 0.05 \\ & 0.6 \leq d < 1 \\ & 1.7 \leq e \leq 2.3 \\ & b + c + d = 1 \end{aligned} \quad )$$

で示される複合酸化物を含む正極活物質。

(2) 少なくともリチウム(Li)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)および酸素(O)より構成され、次の化学組成式；



$$\begin{aligned} (\text{但し、} \quad & 0 < a \leq 1.3 \\ & |b - c| < 0.03 \\ & 0.8 \leq d < 1 \\ & 1.7 \leq e \leq 2.3 \\ & b + c + d = 1 \end{aligned} \quad )$$

で示される複合酸化物を含む正極活物質。

(3) 前記(1)または(2)に記載の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池。

(4) 正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、前記正極は、一般式 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物(A)と、一般式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ で表され $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型層

状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（B）とを含むことを特徴とする非水電解質電池。

但し、

$$0 < a \leq 1.3$$

$$|b - c| < 0.05$$

$$0.6 \leq d < 1$$

$$1.7 \leq e \leq 2.3$$

$$b + c + d = 1$$

（5） 正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、前記正極は、一般式  $LiMn_2O_4$  で表されスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物（A）と、一般式  $Li_aMn_bNi_cCo_dO_e$  で表され  $\alpha-NaFeO_2$  型層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（B）とを含むことを特徴とする非水電解質電池。

但し、

$$0 < a \leq 1.3$$

$$|b - c| < 0.03$$

$$0.8 \leq d < 1$$

$$1.7 \leq e \leq 2.3$$

$$b + c + d = 1$$

（6） 前記正極は、前記（A）と前記（B）とを 5 : 95 ~ 90 : 10 の比率（重量比）で含むことを特徴とする前記（4）または（5）に記載の非水電解質電池。

前記（1）～（3）の構成によれば、高いエネルギー密度を有し、優れた高率放電性能を有し、高温で充電した場合においても電池性能の低下が少ない非水電解質電池を得ることのできる正極活物質およびこれを用いた非水電解質電池とすることができる。

前記（4）～（6）の構成によれば、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物の特徴である高い熱安定性を維持し、エネルギー密度が高く、優れた高率放電性能を有し、自己放電を抑制し保存性能に優れた非水電解質電池とすること



ができる。

即ち、本発明者らは、正極活物質において、従来の  $\text{LiCoO}_2$  の諸特性を向上させるべく、 $\text{LiCoO}_2$  結晶構造において、 $\text{Co}$  の一部を  $\text{Co}$  以外の元素で置換することについて鋭意検討を行った結果、実に驚くべき事に、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$  構造の 3b サイトを占有する  $\text{Co}$  部位をある特定の組成に規定される量の  $\text{Mn}$  及び  $\text{Ni}$  元素で置換することで、置換を行っていない  $\text{LiCoO}_2$  に比べて、高率放電性能が著しく向上し、なおかつ高温充電時における  $\text{Li}$  イオンの過度の引き抜きが抑制されることを見出すに至った。

このような作用が発現する機構については、必ずしも明らかではないが、以下のような仮説が可能である。 $\text{Mn}$  及び  $\text{Ni}$  元素が  $\text{LiCoO}_2$  結晶構造全体に何らかの影響を及ぼし、 $\text{Li}$  の拡散を促進している可能性が考えられる。また、 $\text{Mn}$  及び  $\text{Ni}$  元素が  $\text{LiCoO}_2$  結晶構造全体を安定化させている可能性が考えられる。あるいは、 $\text{Mn}$  及び  $\text{Ni}$  元素が  $\text{LiCoO}_2$  の結晶表面に局部的に何らかの作用を及ぼしている可能性が考えられる。あるいは、活物質の合成時、焼成過程で生じる  $\text{Li}$  と  $\text{Co}$  との固相反応に対して  $\text{Mn}$  及び  $\text{Ni}$  元素が何らかの影響を及ぼし、最適な粒子形態を発現させている可能性が考えられる。現在、これらの仮説が検証されるには至っていないが、わずかな置換元素量でありながら、電池性能に顕著な向上がみられる点において、本発明の効果は驚くべきものである。

本発明の効果を好適に得るためには、 $\text{Mn}$  と  $\text{Ni}$  の構成比が極めて重要な要件となる。即ち、本発明は  $\text{Mn}$  と  $\text{Ni}$  の元素比として  $|b - c|$  の値 ( $b$  の値と  $c$  の値との差の絶対値) を 0.05 以下、好ましくは 0.03 未満とすることで、本発明の効果が顕著に発揮される。即ち、高率放電性能が高く、なおかつ放電容量が高い正極活物質となる。また充放電サイクル特性にも優れる。 $|b - c|$  が 0.05 超過の場合は構造の不安定化を意味する。 $c$  が過剰となる、即ち、 $\text{Ni}$  が過剰の場合は  $\text{LiNiO}_2$  の相ができるため充放電容量自体にさほど影響は無いが、充電末での熱安定性が極端に悪化する。また、 $b$  が過剰即ち、 $\text{Mn}$  が過剰の場合は  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$  のような  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型ではない不純相が形成する。この不純相は 4V 領域に電極反応を持たないために活物質としての容量は減少する。また、不純相の存在は複合酸化物の結晶性の低下を引き起こし、容量の減少

はより大きなものとなる。従って、化学組成  $Ni$  と  $Mn$  の構成元素比率は  $|b - c| \leq 0.05$ 、好ましくは  $|b - c| < 0.03$  の範囲内にあるのがよい。

また、特に、放電容量、充放電性能等の電池性能を向上させたい場合には、 $Li_2MnO_3$  などの不純物が低減されるせいか、 $0 < c - b \leq 0.05$  とするのが好ましい。ここでは、 $Ni$  元素の比率の増加に伴う充電時の熱安定性の低減が懸念されるが、 $3b$  サイト全体に占める  $Ni$  含有比率を低くできるせいか、本発明の規定範囲内であれば、問題とならない。

また、前記  $3b$  サイトに占める  $Mn$  及び  $Ni$  元素の量もまた重要である。即ち、(化学組成式 1) において、 $Mn$  と  $Ni$  の和 (以下、 $Mn + Ni$  量ともいう) 即ち  $b + c$  の値を  $0.4$  以下、好ましくは  $0.2$  以下の正の数とすることで、本発明の効果が顕著に発揮される。 $Mn + Ni$  量が  $0$  では高率放電性能が低下し、高温充電時における  $Li$  イオンの過度の引き抜き量が増加するので好ましくない。また、 $Mn + Ni$  量が  $0.4$  を超えると、やはり高温充電時における  $Li$  イオンの過度の引き抜き量を抑制できないので好ましくない。

したがって、 $Mn$  および/または  $Ni$  は、複合酸化物中に存在するのが好ましい。すなわち、 $b > 0$  および/または  $c > 0$  が好ましい。非水電解質電池において、複合酸化物 (B) に  $Mn$  が存在しない場合は、熱安定性に劣る傾向となり、また  $Ni$  が存在しない場合は、結晶構造が不安定となり、サイクル充放電性能が劣る傾向となる。

また、非水電解質電池において、 $Co$  の構成元素比率が少ない場合は、比率の減少に伴い高率放電性能の低下が見られるため、リチウムマンガン酸化物 (A) と混合する相手としてはふさわしくない。また、初期充放電効率が悪くなるため、電池とした時のエネルギー密度の低下が懸念されるため望ましくない。また、 $d = 1$  つまり、リチウムコバルト酸化物の場合は、 $40^\circ C$  以上の高温雰囲気下で充電した際に  $Li$  の過度の引き抜きが生じてしまうが、 $0.6 \leq d < 1$ 、好ましくは  $0.8 \leq d < 1$  の範囲では高温雰囲気下での  $Li$  の過度の引き抜きが起こりにくくなる。これは、 $Ni$  および  $Mn$  元素が等量含まれることにより何らかの構造全体に寄与する安定性が生まれているためと思われる。故に、 $0.6 \leq d < 1$ 、好ましくは  $0.8 \leq d < 1$  の範囲がよい。

したがって、高率放電性能が高く、なおかつ高温での充電容量の増加を抑制するためには、 $b + c + d = 1$ であって $0.6 \leq d < 1$ とする必要がある。 $d$ の値の下限値は、好ましくは $0.8$ 以上、より好ましくは $0.83$ 以上であり、最も好ましくは $0.90$ 以上である。また、 $d$ の値の上限値は、より好ましくは $0.99$ 以下であり、最も好ましくは $0.95$ 以下である。

また、前記（化学組成式1）において、 $Li$ 量を表す $a$ の値は、 $1.3$ 以下（好ましくは $1.3$ 未満）の正の数であれば本発明の性能が発現する。 $a$ が $1.3$ 超過であると、過剰の $Li$ が活物質表面で炭酸塩などの $Li$ 化合物を形成し、電極作製時のみならず、電池特性、特に充放電サイクル特性に悪影響を及ぼすので好ましくない。非水電解質電池において、 $a$ の範囲が $0 < a \leq 1.3$ にあれば、複合酸化物（B）は良好な保存特性を保持した活物質となるため、リチウムマンガ氧化物（A）と混合して正極として使用した際にも保存特性の向上が期待される。

#### <発明を実施するための最良の形態>

本発明の正極活物質を合成するにあたっては、 $Li$ が $\alpha-NaFeO_2$ 構造の $3a$ サイトに、 $Co$ 、 $Mn$ 及び $Ni$ が $3b$ サイトに、そして $O$ が $6c$ サイトにそれぞれ過不足なく占有されるならば、製造方法は特に限定されるものではない。現実的には、 $Li$ 化合物、 $Mn$ 化合物、 $Ni$ 化合物及び $Co$ 化合物を粉碎・混合し、熱的に分解混合させる方法、沈殿反応させる方法、または加水分解させる方法によって好適に作製することが可能である。なかでも、 $Mn$ と $Ni$ と $Co$ との複合沈殿化合物（以下「 $Mn-Ni-Co$ 混合物前駆体」ともいう）と $Li$ 化合物とを原料とし、それらを混合・熱処理する方法が均一な複合酸化物を作製する上で好ましい。

前記 $Mn-Ni-Co$ 混合物前駆体の作製は、 $Mn$ と $Ni$ と $Co$ とが均一に混合された化合物であることが好ましい。この条件を満たす製法であれば特に限定されないが、本発明に係る元素の構成範囲では、 $Li$ の脱離・挿入による結晶構造の安定性が高いことが要求されるため、「 $Mn$ 、 $Ni$ および $Co$ の酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液で沈殿させる共沈製法」を採用して

もよく、この方法によりとりわけ高い電池性能を示す正極活物質を作製することができる。このとき、これらMn、NiおよびCoの金属イオン量に対して、反応系内のアンモニウムイオン量を過剰量とした条件下で結晶成長の核を発生させると、極めて均質で嵩高い前駆体粒子の作製が可能となり、好ましい。アンモニウムイオンが存在しないと、これらの金属イオンが酸-塩基反応によって急速に沈殿形成するため、結晶配向が無秩序となって嵩密度の低い沈殿が形成されるので好ましくない。アンモニウムイオンが存在することにより、前記沈殿反応速度が金属-アンミン錯体形成反応を経由することで緩和され、結晶配向性がよく、嵩高く一次粒子結晶の発達した沈殿を作製することが可能となるので好ましい。また、反応器形状や回転翼の種類といった装置因子や、反応槽内に沈殿物が滞在する時間、反応槽温度、総イオン量、液pH、アンモニアイオン濃度、酸化数調整剤の濃度などの諸因子を選択することで、前記共沈化合物の粒子形状や嵩密度、表面積などの物性を制御することも可能となる。

前記Mn-Ni-Co混合物前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト等を、アンモニウム源としては、硫酸アンモニウム、アンモニア水等を一例として挙げることができる。

前記Mn-Ni-Co混合物前駆体の作製に用いる原料としては、アルカリ水溶液と沈殿反応を形成するものであればどのような形態のものでも使用することができるが、好ましくは溶解度の高い金属塩を用いるとよい。この場合、Mnは複数の酸化数を取りうるが、沈殿形成時は2価の状態で結晶内に取り込まれることが好ましい。沈殿形成時にマンガンが酸化されると、結晶内に水が取り込まれやすくなり、焼結工程で不純相が生成する可能性がある。前記不純相としては $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ があるが、該 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ は活物質としては4V付において電氣的に不活性であり、容量低下の要因となる。前記問題を解決する手段として、反応溶液へヒドラジンなどの還元剤を入れたり、反応容器内を不活性ガスで満たして、酸素を取り除いたりする方法が採られる。この技術を用いた製法としては、特開平11-317224号公報、特開2000-3706号公報、特開平11-3

12519号公報、あるいは特開平11-307093号公報が知られている。なお、水酸化物の共存下で沈澱形成を行った場合、その形態は水酸化物が主たる生成物となるが、Mnなどは沈殿前駆体の乾燥工程で酸化物の形態となることもある。

また、前記Mn-Ni-Co混合物前駆体は、Co化合物上にMnおよびNiの化合物を被覆処理によって作製してもよい。即ち、Co化合物の懸濁液中にMnおよびNiの入った溶液を滴下することで均一にMn-Ni沈殿を析出させる。Co化合物としては溶解度が低いものであれば特に限定されないが、好ましくは、酸化コバルト(II)、水酸化酸化コバルト(III)、四酸化二コバルト(III)一コバルト(II)、水酸化コバルト(II)などを使用すると良い。先に述べたとおり、Mnを使用するので、反応系内部は還元雰囲気にする必要がある。また、Co化合物上に均一に結晶成長させるためには、アンモニウムイオンの存在が必要であるが、すでにCo化合物が存在するので、条件によっては存在させなくてもよい。なお、前記Mn-Ni-Co混合物前駆体の作製は、混合物前駆体において元素を均一に存在させる観点においては、前記共沈製法がより好ましい。

本発明における複合酸化物(B)は前記Mn-Ni-Co混合物前駆体とLi化合物とを混合した後、熱処理することで好適に作製することができる。Li化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウムを用いることで好適に製造することができる。

前記熱処理は、酸素雰囲気下で700℃以上1000℃以下、好ましくは700℃以上900℃以下の範囲において好適に製造することができる。前記熱処理温度が700℃を下回ると、固相反応が進行せず、また1000℃より高いと固相反応が過度に進行する結果、極度に焼結化が進行するので好ましくない。従って、好ましくは700から1000℃、より好ましくは700から900℃、とりわけ好ましくは750から850℃の範囲であれば高い特性を発揮することができる。

また、本発明に用いるリチウムマンガン酸化物(A)を合成するにあたっては、Liがスピネル構造の8aサイトに、Mnが16dサイトにそれぞれ過不足な

く占有されるならば、製造方法は特に限定されるものではない。現実的には、二酸化マンガンとリチウム化合物との固相反応により容易に作製することが可能である。また、Mn部位を置換しているMg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Niなどの置換元素についても、固相反応時に添加することで好適に作製することができる。

前記置換元素の原料としては、金属、酸化物、塩、キレート、有機金属といった種々の形態が考えられるが、これらいずれの形態のものを用いてもよい。即ち、これら種々の形態の化合物は、いずれも熱をかけることで、一旦、金属酸化物の形態をとり、次いで、マンガン化合物もしくはリチウム化合物と固相反応するからである。

前記固相反応を進行させるための熱処理条件は、酸素雰囲気下、700℃以上900℃以下の温度とすることで好適に合成することができる。前記熱処理温度が700℃を下回ると、固相反応が進行せず、また900℃より高いと固相反応が過度に進行する結果、極度に焼結化が進行するので好ましくない。より好ましくは750℃以上850℃以下の温度範囲であれば高い性能を有するリチウムマンガン酸化物(A)を得ることができる。

本発明に係る非水電解質電池(以下、単に“電池”ともいう)は、本発明の正極活物質を含有する正極と、負極と、非水電解質とを有し、一般的には、正極と負極との間に、セパレータが設けられる。

また、電気自動車や電力貯蔵等に用いられる大型電池においては、前記非水電解質電池において、正極が、前記リチウムマンガン酸化物(A)と、複合酸化物(B)とを含むのが好ましく、特に、前記(A)と前記(B)とを5:95~90:10の比率(重量比)で含むものが好ましい。(A)が「(A)+(B)」に対して5重量%以上であることによって、電池の熱安定性を向上できる。(A)が「(A)+(B)」に対して90重量%以下であることによって、電池の自己放電率を確実に抑制するとともに、初期放電容量、高率放電性能及び容量回復率を充分に得ることができる。

非水電解質は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水電解質に用いる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エ

チレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

非水電解質に用いる電解質塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KSCN}$ 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ ,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

さらに、 $\text{LiBF}_4$ と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げるので、低温特性をさらに高めることができ、また、自己放電を抑制することができ、より望ましい。

また、常温溶融塩を用いてもよい。

非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解

質電池を確実に得るために、 $0.1 \text{ mol/l} \sim 5 \text{ mol/l}$  が好ましく、さらに好ましくは、 $0.5 \text{ mol/l} \sim 2.5 \text{ mol/l}$  である。

負極材料としては、リチウムイオンを析出あるいは吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択してもよい。例えば、リチウム金属、リチウム合金（リチウム－アルミニウム、リチウム－鉛、リチウム－スズ、リチウム－アルミニウム－スズ、リチウム－ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金）、リチウム複合酸化物（リチウム－チタン）、酸化珪素の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料（例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等）等が挙げられる。これらの中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有し、高い作動電圧での充放電を実現できる。また、電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極材料として好ましい。例えば、人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。特に、負極材料粒子表面を不定形炭素等で修飾してあるグラファイトは、充電中のガス発生が少ないことから望ましい。

以下に、好適に用いることのできるグラファイトのエクス線回折等による分析結果を示す；

格子面間隔 ( $d_{002}$ )                       $0.333 \sim 0.350 \text{ nm}$

a 軸方向の結晶子の大きさ  $L_a$      $20 \text{ nm}$     以上

c 軸方向の結晶子の大きさ  $L_c$      $20 \text{ nm}$     以上

真密度     $2.00 \sim 2.25 \text{ g/cm}^3$

また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解質の分解を抑制し電池特性を高めることが可能であり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウム－アルミニウム、リチウム－鉛、リチウム－スズ、リチウム－アルミニウム－スズ、リチウム－ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極材料として使用可能である。

なお、正極には、上記した本発明による複合酸化物に加えて、リチウム含有リ



ン酸塩、リチウム含有硫酸塩などを単独あるいは混合して用いてもよい。リチウム含有遷移金属酸化物としては、化学組成式  $\text{Li}_x\text{MX}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{X}_2$  (M、N は I から V I I I 族の金属、X は酸素、硫黄などのカルコゲン化合物を示す。) であり、例えば  $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (M は、I から V I I I 族の金属 (例えば、Li, Ca, Cr, Ni, Fe, Co の 1 種類以上の元素) 等が挙げられる。該リチウム含有遷移金属酸化物の異種元素置換量を示す  $x$  値については置換できる最大量まで有効であるが、好ましくは放電容量の点から  $0 \leq x \leq 1$  である。また、リチウム量を示す  $y$  値についてはリチウムを可逆的に利用しうる最大量が有効であり、好ましくは放電容量の点から  $0 \leq y \leq 2$  である。) が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、正極には、さらに他の正極活物質を混合して用いてもよく、他の正極活物質としては、CuO, Cu<sub>2</sub>O, Ag<sub>2</sub>O, CuS, CuSO<sub>4</sub> 等の I 族金属化合物、TiS<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, SnO 等の I V 族金属化合物、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>12</sub>, VO<sub>x</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の V 族金属化合物、CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, SeO<sub>2</sub> 等の V I 族金属化合物、MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の V I I 族金属化合物、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, CoO<sub>3</sub>, CoO 等の V I I I 族金属化合物等で表される、例えばリチウム-コバルト系複合酸化物やリチウム-マンガン系複合酸化物等の金属化合物、さらに、ジスルフィド、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

正極活物質の粉体および負極材料の粉体は、平均粒子サイズ  $100 \mu\text{m}$  以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で  $10 \mu\text{m}$  以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉砕機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉砕時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

。以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極材料について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛，鱗片状黒鉛，土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンプラック、アセチレンプラック、ケッチェンプラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅，ニッケル，アルミニウム，銀，金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンプラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.1重量%～50重量%が好ましく、特に0.5重量%～30重量%が好ましい。特にアセチレンプラックを0.1～0.5  $\mu\text{m}$ の超微粒子に粉砕して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、播かい機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレンープロピレンージエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

前記増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化する等してその官能基を失活させておくことが望ましい。増粘剤の添加量は、正極ま

たは負極の総重量に対して0.5～10重量%が好ましく、特に1～2重量%が好ましい。

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極または負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

正極及び負極は、前記主要構成成分（正極においては正極活物質、負極においては負極材料）、およびその他の材料を混練し合剤とし、N-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、または圧着して50℃～250℃程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーションローラーなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐還元性の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチまたはエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚さの限定は特にはないが、1～500μmのものが用いられる。これらの集電体の中で、正極としては、耐酸化性に優れているアルミニウ

ム箔が、負極としては、耐還元性、且つ電導性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、及びそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが  $0.2 \mu\text{m Ra}$  以上の箔であることが好ましく、これにより正極活物質または負極材料と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。さらに、該箔に両面塗工する場合、箔の表面粗さが同じ、またはほぼ等しいことが望まれる。

非水電解質電池用セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデンープロピレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から 98 体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は 20 体積%以上が好ましい。

また、非水電解質電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

本発明の非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等と

ポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 $\mu\text{m}$ 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線（UV）を用いたり、電子線（EB）等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

前記親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することができる。前記物性調整剤の例としては、無機フィラー類 {酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩}、ポリマー類 {ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等} 等が挙げられる。前記物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

前記アクリレートモノマーについて例示すると、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、2官能（メタ）アクリレート {エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、アジピン酸・ジネオペンチルグリコールエステルジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合体のジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等}、3官能（メタ）アクリレート {トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ（メ

タ) アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ (メタ) アクリレート等}、4官能以上の多官能 (メタ) アクリレート {ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジグリセリンヘキサ (メタ) アクリレート等} が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

前記アクリレートモノマーには、物性調整等の目的で1官能モノマーを添加することもできる。前記一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸 {アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等}、不飽和スルホン酸 {スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等} またはそれらの塩 (Li塩、Na塩、K塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等)、またこれらの不飽和カルボン酸をC1~C18の脂肪族または脂環式アルコール、アルキレン (C2~C4) グリコール、ポリアルキレン (C2~C4) グリコール等で部分的にエステル化したもの (メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート、など)、及びアンモニア、1級または2級アミンで部分的にアミド化したもの (マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N,N-ジエチルマレイン酸モノアミドなど)、(メタ) アクリル酸エステル [C1~C18の脂肪族 (メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアシル等) アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル、またはアルキレン (C2~C4) グリコール (エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等) 及びポリアルキレン (C2~C4) グリコール (ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール) と (メタ) アクリル酸とのエステル]; (メタ) アクリルアミドまたはN-置換 (メタ) アクリルアミド [(メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等]; ビニルエステルまたはアリルエステル [酢酸ビニル、酢酸アリル等]; ビニルエーテルまたはアリルエーテル [ブチルビニルエーテル、ドデシルアリルエーテル等]; 不飽和ニトリル化合物 [(メタ) アクリロニトリル、クロトンニトリル等]; 不飽和アルコール [(メタ) アリルアルコール等]; 不飽和アミン [(メタ) アリルアミン、ジメチルアミノ

エチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等]; 複素環含有モノマー [N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等]; オレフィン系脂肪族炭化水素 [エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、(C<sub>6</sub>~C<sub>50</sub>) α-オレフィン等]; オレフィン系脂環式炭化水素 [シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン等]; オレフィン系芳香族炭化水素 [スチレン、α-メチルスチレン、スチルベン等]; 不飽和イミド [マレイミド等]; ハロゲン含有モノマー [塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等] 等が挙げられる。

前記エポキシモノマーについて例示すると、グリシジルエーテル類 {ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等}、グリシジルエステル類 {ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等}、グリシジルアミン類 {トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン等}、線状脂肪族エポキシサイド類 {エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等}、脂環族エポキシサイド類 {3, 4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3, 4エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等} 等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独もしくは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

前記硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類 {ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、3, 9-(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトロオキサスピロ [5, 5] ウンデカン等}、芳香族ポリアミン類 {メタキシレンジアミン、ジアミノフェニルメタン等}、ポリアミド類 {ダイマー酸ポリアミド等}、酸無水物類 {無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸}、フェノール類 {フェノールノボラック等}、ポリメルカプタン {ポリサルファイド等}、第三アミン類 {トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等}、ルイス酸錯体 {三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等} 等が挙げられる。

前記イソシアナート基を有するモノマーについて例示すると、トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4 (2, 2, 4) -トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェレンジイソシアナート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニル4, 4'-ジイソシアナート、ジアニシジンジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、トリメチルキシレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、trans-1, 4-シクロヘキシルジイソシアナート、リジンジイソシアナート等が挙げられる。

前記イソシアナート基を有するモノマーを架橋するにあたって、ポリオール類及びポリアミン類〔2官能化合物〔水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等〕、3官能化合物〔グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等〕、4官能化合物〔ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等〕、5官能化合物〔2, 2, 6, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、ジエチレントリアミンなど〕、6官能化合物〔ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等〕、8官能化合物〔スクロース等〕〕、及びポリエーテルポリオール類〔前記ポリオールまたはポリアミンのプロピレンオキサイド及び／またはエチレンオキサイド付加物〕、ポリエステルポリオール〔前記ポリオールと多塩基酸〔アジピン酸、o, m, p-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸〕との縮合物、ポリカプロラクトンポリオール〔ポリε-カプロラクトン等〕、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等〕等、活性水素を有する化合物を併用することができる。

前記架橋反応にあたって、触媒を併用することができる。前記触媒について例示すると、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類〔モノアミン類〔N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等〕、環状モノアミン類〔ピリジン、N-メチルモルホリン等〕、ジアミン類〔N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル1, 3-



ブタンジアミン等}、トリアミン類 {N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等}、ヘキサミン類 {N, N, N', N'-テトラ (3-ジメチルアミノプロピル) -メタンジアミン等}、環状ポリアミン類 {ジアザビスクロオクタン (DABCO)、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 8-ジアザビスクロ (5, 4, 0) ウンデセン-7 (DBU) 等} 等、及びそれらの塩類等が挙げられる。

本発明に係る非水電解質電池は、電解質を、例えば、非水電解質電池用セパレータと正極と負極とを積層する前または積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが非水電解質電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

外装材の材料としては、ニッケルメッキした鉄やステンレススチール、アルミニウム、金属樹脂複合フィルム等が一例として挙げられる。例えば、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルムが好ましい。前記金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。

非水電解質電池 (例えばリチウム二次電池等) の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及び単層または複層のセパレータを有するコイン電池やボタン電池、さらに、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

<図面の簡単な説明>

図 1 は、実施例 1 ～ 8 及び比較例 1 ～ 4 の電池の断面図である。

図 2 は、実施例 9 ～ 16, 比較例 5 ～ 6, 参考例 1 の電池の概略斜視図である。

図 3 は、正極活物質の化学組成と電池性能の関係を示すグラフである。

図 4 は、正極活物質の化学組成と電池性能の関係を示すグラフである。

なお図中、1 は安全弁、2 は蓋、3 はレーザー溶接部、4 は負極端子、5 は正極端子、6 はガスケット、7 は正極板、8 はセパレータ、9 は負極板、10 は電槽、14 は極群、15 は外装体、16 は正極端子、17 は負極端子である。

### <実施例>

以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。記載された試験方法や構成する電池の正極、負極、電解質、セパレータ並びに電池形状等は任意である。

#### (実施例 1) Mn-Ni 被覆手法

容積 1 リットルの密閉型反応槽に水 500 ml と 25% アンモニア水 (1 g) と水酸化コバルト 100 g を投入し、3% 水酸化ナトリウム水溶液で pH 11.0 ± 0.1 に調節した。外部ヒーターにより反応槽内溶液温度を 50℃ に保った。純度 99.9% のアルゴンガスを反応溶液に吹き込み、溶存酸素を除去した。錨型攪拌翼を用いて溶液を 800 rpm の回転速度で攪拌した。金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物 (0.65 g) と硫酸ニッケル 6水和物 (0.71 g) とヒドラジン 1水和物 (0.01 g) が溶解している水溶液 100 ml を作製し、これを 2.0 ml/min の流量で前記反応槽に連続的に滴下した。これと同期して、5% アンモニア溶液を 0.6 ml/min の流量で滴下混合した。滴下中の反応溶液の pH が 11.0 ± 0.1 に保たれるよう、32% 水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、反応槽内の溶液温度が 50℃ となるように断続的にヒーターで制御した。得られた混合スラリーはろ過と水洗を繰り返して、不要のアルカリ成分を取り除いたのち、80℃ で一晩乾燥した。

得られた粉末を 75 μm 未満に篩い分け、水酸化リチウム水塩粉末を Li /

$(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) = 1.0$  となるように秤量し、遊星運動型混練器を用いて混合した。該混合物をアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$  の昇温速度で  $850^\circ\text{C}$  まで昇温した後、 $850^\circ\text{C}$  の温度を  $15\text{ hr}$  保持し、次いで、 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$  の冷却速度で  $200^\circ\text{C}$  まで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を  $75\mu\text{m}$  に篩い分けした。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群  $R\bar{3}m$  に帰属される単一相であることがわかった。プラズマ発光分析（以下、単に「ICP」ともいう）による組成分析の結果、 $\text{LiMn}_{0.005}\text{Ni}_{0.005}\text{Co}_{0.99}\text{O}_2$  組成を確認した。

#### （実施例 2） Mn-Ni 被覆手法

25%アンモニア水（1 g）に代えて25%アンモニア水（2 g）を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物（1.3 g）と硫酸ニッケル6水和物（1.41 g）とヒドラジン1水和物（0.01 g）が溶解している水溶液100 mlを用いたことを除いては実施例1と同様にして粉末を得た。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群  $R\bar{3}m$  に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiMn}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$  組成を確認した。

#### （実施例 3） Mn-Ni 被覆手法

25%アンモニア水（1 g）に代えて25%アンモニア水（5 g）を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物（3.24 g）と硫酸ニッケル6水和物（3.53 g）とヒドラジン1水和物（0.02 g）が溶解している水溶液100 mlを用いたことを除いては実施例1と同様にして粉末を得た。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群  $R\bar{3}m$  に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiMn}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  組成を確認した。

#### （実施例 4） Mn-Ni 被覆手法

25%アンモニア水（1 g）に代えて25%アンモニア水（10 g）を用い、

金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物（6.48 g）と硫酸ニッケル6水和物（7.07 g）とヒドラジン1水和物（0.05 g）が溶解している水溶液100 mlを用いたことを除いては実施例1と同様にして粉末を得た。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群R3-mに帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiMn}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$ 組成を確認した。

#### （実施例5） 共沈製法

実施例1と同様の形状で大きさの異なる密閉型反応槽に水を3.5リットル入れた。さらに $\text{pH}=11.6 \pm 0.1$ となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて1200 rpmの回転速度で攪拌し、外部ヒーターにより反応槽内溶液温度を50℃に保った。また、前記反応槽内溶液にアルゴンガスを吹き込んで、溶液内の溶存酸素を除去した。硫酸マンガン・5水和物（0.147 mol/l）と硫酸ニッケル6水和物（0.147 mol/l）と硫酸コバルト7水和物（1.464 mol/l）とヒドラジン1水和物（0.0101 mol/l）が溶解している原料溶液を作製した。該原料溶液を3.17 ml/minの流量で前記反応槽に連続的に滴下した。これと同期して、12 mol/lのアンモニア溶液を0.22 ml/minの流量で滴下混合した。また、前記反応槽内溶液の $\text{pH}$ が $11.4 \pm 0.1$ と一定になるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、前記反応槽内の溶液温度が50℃と一定になるよう断続的にヒーターで制御した。また、前記反応槽内が還元雰囲気となるよう、アルゴンガスを液中に直接吹き込んだ。また、溶液量が3.5リットルと常に一定量となるよう、フローポンプを使ってスラリーを系外に排出した。反応開始から60時間経過後、そこから5時間の間に、反応晶析物であるNi-Mn-Co複合酸化物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、80℃で一晩乾燥させ、Ni-Mn-Co共沈前駆体の乾燥粉末を得た。

得られたNi-Mn-Co共沈前駆体粉末を75 μm未満に篩い分け、水酸化リチウム一水塩粉末を $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.0$ となるように秤量し

、遊星型混練器を用いて混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、 $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度で $850^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、 $850^{\circ}\text{C}$ の温度を $15\text{ hr}$ 保持し、次いで、 $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の冷却速度で $200^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を $75\mu\text{m}$ 以下に篩い分けした。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}-m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiMn}_{0.0835}\text{Ni}_{0.0835}\text{Co}_{0.833}\text{O}_2$ 組成を確認した。このときのBET表面積は $0.8\text{ m}^2/\text{g}$ となった。

#### (比較例 1)

四酸化三コバルトと炭酸リチウムを元素比が $1:1$ となるように秤量して遊星型混練器を用いて混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、 $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で $850^{\circ}\text{C}$ まで昇温、 $850^{\circ}\text{C}$ にて $15\text{ hr}$ 保持し、 $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で $200^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を $75\mu\text{m}$ 以下に篩い分けした。

エックス線回折測定の結果、得られた粉体は空間群 $R\bar{3}-m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiCoO}_2$ 組成を確認した。

#### (実施例 6)

25%アンモニア水(1 g)に代えて25%アンモニア水(20 g)を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物(21.4 g)と硫酸ニッケル6水和物(23.3 g)とヒドラジン1水和物(0.2 g)が溶解している水溶液100 mlを用いたことを除いては実施例1と同様にして粉末を得た。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}-m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiMn}_{0.165}\text{Ni}_{0.165}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$ 組成を確認した。

#### (実施例 7)

25%アンモニア水(1 g)に代えて25%アンモニア水(5 g)を用い、金

属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物（3.89 g）と硫酸ニッケル6水和物（2.83 g）とヒドラジン1水和物（0.02 g）が溶解している水溶液100 mlを用いたことを除いては実施例1と同様にして粉末を得た。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群R3-mに帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiMn}_{0.04}\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 組成を確認した。

#### （実施例8）

25%アンモニア水（1 g）に代えて25%アンモニア水（5 g）を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン・5水和物（2.59 g）と硫酸ニッケル6水和物（4.24 g）とヒドラジン1水和物（0.02 g）が溶解している水溶液100 mlを用いたことを除いては実施例1と同様にして粉末を得た。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群R3-mに帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiMn}_{0.01}\text{Ni}_{0.04}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 組成を確認した。

#### （比較例2）

硫酸マンガン・5水和物（0.440 mol / 1）と硫酸ニッケル・6水和物（0.440 mol / 1）と硫酸コバルト・7水和物（0.879 mol / 1）とヒドラジン1水和物（0.0101 mol / 1）が溶解している原料溶液を作製して用いたことを除いては、実施例5と同様にして $\text{LiMn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$ 組成を有する粉末を得た。

#### （比較例3）

硫酸マンガン・5水和物（0.229 mol / 1）と硫酸ニッケル・6水和物（0.123 mol / 1）と硫酸コバルト・7水和物（1.406 mol / 1）とヒドラジン1水和物（0.0101 mol / 1）が溶解している原料溶液を作製して用いたことを除いては、実施例5と同様にして $\text{LiMn}_{0.13}\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$ 組成を有する粉末を得た。

## (比較例 4)

硫酸マンガン・5水和物 ( $0.123 \text{ mol} / 1$ ) と硫酸ニッケル・6水和物 ( $0.229 \text{ mol} / 1$ ) と硫酸コバルト・7水和物 ( $1.406 \text{ mol} / 1$ ) とヒドラジン1水和物 ( $0.0101 \text{ mol} / 1$ ) が溶解している原料溶液を作製して用いたことを除いては、実施例 5 と同様に  $\text{LiMn}_{0.07}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$  組成を有する粉末を得た。

## (非水電解質電池の作製)

上記実施例 1～8 および比較例 1～4 で得られたそれぞれの粉末を正極活物質として用い、次に示す手順で図 1 に示す非水電解質電池を作製し、それぞれ実施例 1～8 の電池および比較例 1～4 の電池とした。

正極活物質、アセチレンブラック及びポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、重量比 88 : 6 : 6 の割合で混合した。ここで、ポリフッ化ビニリデンは N-メチルー 2-ピロリドン溶液を用い、固形分として重量換算した。N-メチルー 2-ピロリドン (NMP) をさらに加えて十分混練し、正極ペーストを得た。前記正極ペーストを厚さ  $20 \mu\text{m}$  のアルミニウム箔集電体の両面に塗布し、乾燥後プレス加工し、正極シートを作製した。前記正極シートを矩形状に裁断し、末端にアルミニウムリード板を取り付け、正極板 7 とした。

負極材料である人造黒鉛 (平均粒径  $6 \mu\text{m}$ 、エックス線回折法による面間隔 ( $d_{002}$ )  $0.337 \text{ nm}$ 、c 軸方向の結晶子の大きさ ( $L_c$ )  $55 \text{ nm}$ ) 及びポリフッ化ビニリデン (PVdF) を重量比 95 : 5 の割合で混合した。ここで、ポリフッ化ビニリデンは N-メチルー 2-ピロリドン溶液を用い、固形分として重量換算した。N-メチルー 2-ピロリドン (NMP) をさらに加えて十分混練し、負極ペーストを得た。前記負極ペーストを厚さ  $12 \mu\text{m}$  の電解銅箔の両面に塗布し、乾燥後、プレス加工し、負極シートを作製した。前記負極シートを矩形状に裁断し、末端に銅リード板を取り付け、負極板 9 とした。

エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を  $1 \text{ mol} / 1$  の濃度で溶解させ、非水電解質を作

成した。前記非水電解質中の水分量は20ppm未満とした。

前記正極板7および負極板9を120℃で12時間減圧乾燥した。次に、セパレータ8として袋状に成型したポリエチレン製微多孔膜に前記正極板7を挿入し、セパレータ8付き正極板7、負極板9の順にこれらを交互に積層し、40枚のセパレータ付き正極板7および41枚の負極板9からなる極群を得た。

前記極群をポリエチレン樹脂からなる絶縁フィルムに包み込み、アルミニウム製の角形電槽10に収納し、安全弁1を有するアルミニウム製の蓋2に取り付けられた正極端子5及び負極端子4に、前記正極板7および負極板9のリード板をそれぞれ接続した。なお、正極端子5および負極端子4はポリプロピレン樹脂からなるガスケット6を用いて前記蓋2との間を絶縁してある。

前記蓋2と電槽10とをレーザー溶接部3においてレーザー溶接し、前記電槽10の中に前記非水電解液を注入し、封口した後、電流0.1ItA(10時間率)、4.2Vの定電流低電圧充電を行い、電流0.1ItA(10時間率)、終止電圧3.0Vの定電流放電を行った。このようにして、設計容量15Ahの角形非水電解質電池を得た。

#### (初期充放電試験)

前記実施例1～8の電池および比較例1～4の電池をそれぞれ複数個用いて、温度20℃において、初期充放電を10サイクル行った。充電条件は、電流0.1ItA(10時間率)、4.2Vの定電流定電圧充電、放電条件は、電流0.1ItA(10時間率)、終止電圧を3.0Vの定電流放電とした。このとき得られた放電容量を「初期放電容量(mAh/g)」とした。

#### (高率放電試験)

続いて、温度20℃において、高率放電試験を行った。充電条件は、0.2ItA(5時間率)、4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流2.0ItA(0.5時間率)、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。このときの放電容量の前記初期放電容量に対する百分率を「高率放電性能値(%)」とした。



## (高温充電試験)

高温での充電試験を次のようにして行った。放電末状態の前記実施例 1～8 の電池および比較例 1～4 の電池をそれぞれ複数個用意し、60℃に設定した恒温槽に設置し、電池が十分に60℃に達したことを接点温度計で確認してから、0.2ItA(5時間率)、4.2Vの定電流定電圧充電を行ない、このときの充電電気を測定した。次式によって「高温充電容量増加率(%)」を算出した。

$$\text{高温充電容量増加率 (\%)} = \{(\text{高温充電試験における充電電気量}) - (\text{初期充放電試験における充電電気量})\} / (\text{初期充放電試験における充電電気量}) \times 100$$

上記した電池試験の結果を表 1 に示す。表 1 について説明する。各々の実施例及び比較例に用いた正極活物質の化学組成式を示した。また、これらの正極活物質組成を前記(化学組成式 1)「 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ 」で表した場合の  $|b - c|$  の値および  $d$  の値を示した。前記「初期放電容量 (mAh/g)」、前記「高率放電性能値 (%)」および前記「高温充電容量増加率 (%)」を示した。

また、 $c = b$  とした正極活物質を用いた実施例 1～6 の電池および比較例 1 の電池試験結果について、前記「高率放電性能値 (%)」および前記「高温充電容量増加率 (%)」の値を前記  $d$  の値との関係でプロットし、図 3 および図 4 に示す。

(表 1)

表 1

電池	組成	b - c	d	初期放電容量 (mA h/g)	高率放電性能値 (%)	高温充電容量增加率 (%)
実施例 1	$\text{LiMn}_{0.005}\text{Ni}_{0.005}\text{Co}_{0.99}\text{O}_2$	0	0.99	153	92	1.9
実施例 2	$\text{LiMn}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$	0	0.98	148	92	2.0
実施例 3	$\text{LiMn}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	0	0.95	149	95	1.6
実施例 4	$\text{LiMn}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$	0	0.9	150	95	1.7
実施例 5	$\text{LiMn}_{0.0835}\text{Ni}_{0.0835}\text{Co}_{0.833}\text{O}_2$	0	0.833	152	92	2.5
比較例 1	$\text{LiCoO}_2$	—	1	156	83	3.7
実施例 6	$\text{LiMn}_{0.165}\text{Ni}_{0.165}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$	0	0.67	151	88	5.0
実施例 7	$\text{LiMn}_{0.04}\text{Ni}_{0.01}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	0.03	0.85	146	92	3.0
実施例 8	$\text{LiMn}_{0.01}\text{Ni}_{0.04}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	0.03	0.85	151	94	4.0
比較例 2	$\text{LiMn}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.50}\text{O}_2$	0	0.5	149	87	5.3
比較例 3	$\text{LiMn}_{0.13}\text{Ni}_{0.07}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$	0.06	0.8	148	92	3.0
比較例 4	$\text{LiMn}_{0.07}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$	0.06	0.8	149	90	2.4

これらの結果から、まず、(化学組成式1)において $|b - c| = 0$ とした正極活物質を用いた実施例1～6の電池および比較例1について電池試験結果を比較すると、 $d < 1$ とした実施例1～6の電池は、 $d = 1$ とした比較電池1に比べ、高い放電容量を保ったまま、高率放電性能が顕著に向上した。なかでも、 $d \geq 0.8$ とした場合には高率放電性能の向上率がより大きい結果となった。

とくに、 $0.8 \leq d < 1$ とすることにより、高温充電容量増加率が一層顕著に小さなものとなった。即ち、高温で充電を行っても、正極活物質からのリチウムイオンの過度の引き抜きが抑制された正極活物質が得られた。

次に、(化学組成式1)における $d$ の値を $0.95$ とした実施例3の電池及び実施例7～8の電池について電池試験結果を比較すると、 $|b - c| < 0.03$ とすることにより、一層高温充電容量増加率が顕著に抑制されていることがわかる。

実施例1～6の元素構成の範囲内であれば、Co化合物上にMnとNiを被覆する「Mn-Ni被覆手法」を採用しても、MnとNiとCoの「共沈製法」を採用しても、エックス線回折測定による回折線は $R3-m$ の単一相だけであり、それを裏付けるかのように電気的特性の傾向は同じとなる。このように、Co比率が大きい場合は、Coの焼結性が高いため、単一の化合物が生成しているものと推定される。

前述したように、本発明の正極活物質の合成方法としては「共沈製法」を用いても「Mn-Ni被覆手法」を用いてもよいが、 $d$ の値が $0.7$ 以下の場合は、前記「被覆手法」よりも前記「共沈製法」の方が効率的であることを本発明者らは確認している。これは、被覆量が多くなりすぎると、Co化合物上に析出したMnとNiが剥離を起こすためである。また、MnやNiがCoと拡散をする前にLiと反応する可能性が大きく、不純相の生成要因となると考えられるからである。

次に、本発明の非水電解質電池について実施例および比較例により説明する。

(活物質合成例1)  $\text{LiNi}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{Co}_{0.99}\text{O}_2$  被覆法 (B-01a)

前記実施例1と同様にして正極活物質を製造した。 $\text{LiNi}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{Co}$

$0.99\text{O}_2$  組成を確認した。これを活物質 B-01a とする。

(活物質合成例 2)  $\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$  被覆法 (B-02a)

前記実施例 2 と同様にして正極活物質を製造した。  $\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$  組成を確認した。これを活物質 B-02a とする。

(活物質合成例 3)  $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  被覆法 (B-03a)

前記実施例 3 と同様にして正極活物質を製造した。  $\text{LiNi}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  組成を確認した。これを活物質 B-03a とする。

(活物質合成例 4)  $\text{LiNi}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  共沈法 (B-03b)

密閉型反応槽に水を 3.5 リットル入れた。さらに  $\text{pH}=11.6$  となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて 1200 rpm の回転速度で攪拌し、外部ヒーターにより反応槽内溶液温度を  $50^\circ\text{C}$  に保った。また、前記反応槽内溶液にアルゴンガスを吹き込んで、溶液内の溶存酸素を除去した。硫酸マンガン 5 水和物 ( $0.044\text{mol/l}$ ) と硫酸ニッケル 6 水和物 ( $0.044\text{mol/l}$ ) と硫酸コバルト 7 水和物 ( $1.670\text{mol/l}$ ) とヒドラジン 1 水和物 ( $0.0101\text{mol/l}$ ) が溶解している原料溶液を作製した。該原料溶液を  $3.17\text{ml/min}$  の流量で前記反応槽に連続的に滴下した。これと同期して、 $12\text{mol/l}$  のアンモニア溶液を  $0.22\text{ml/min}$  の流量で滴下混合した。また、前記反応槽内溶液の  $\text{pH}$  が  $11.4 \pm 0.1$  と一定になるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、前記反応槽内の溶液温度が  $50^\circ\text{C}$  と一定になるよう断続的にヒーターで制御した。また、前記反応槽内が還元雰囲気となるよう、アルゴンガスを液中に直接吹き込んだ。また、溶液量が 3.5 リットルと常に一定量となるよう、フローポンプを使ってスラリーを系外に排出した。反応開始から 60 時間経過後、そこから 5 時間の間に、反応晶析物である  $\text{Ni-Mn-Co}$  複合酸化物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、 $80^\circ\text{C}$  で一晩乾燥させ、 $\text{Ni-Mn-Co}$  共沈前駆体の乾燥粉末を得た。

得られたNi-Mn-Co共沈前駆体粉末を75  $\mu$ m未満に篩い分け、水酸化リチウム-水塩粉末を $Li / (Ni + Mn + Co) = 1.0$ となるように秤量し、遊星型混練器を用いて混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、100°C/h rの昇温速度で850°Cまで昇温し、850°Cの温度を15 h r保持し、次いで、100°C/h rの冷却速度で200°Cまで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を75  $\mu$ m以下に篩い分けすることでリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粉末を得た。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群R3-mに帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $LiNi_{0.025}Mn_{0.025}Co_{0.95}O_2$ 組成を確認した。これを活物質B-03bとする。

(活物質合成例5)  $LiNi_{0.05}Mn_{0.05}Co_{0.90}O_2$  被覆法 (B-04a)

前記実施例4と同様にして正極活物質を製造した。 $LiNi_{0.05}Mn_{0.05}Co_{0.90}O_2$ 組成を確認した。これを活物質B-04aとする。

(活物質合成例6)  $LiNi_{0.0835}Mn_{0.0835}Co_{0.833}O_2$  共沈法 (B-05b)

前記実施例5と同様にして正極活物質を製造した。 $LiNi_{0.0835}Mn_{0.0835}Co_{0.833}O_2$ 組成を確認した。これを活物質B-05aとする。

(活物質合成例7)  $LiCoO_2$  (B-Co)

前記比較例1と同様にして正極活物質を製造した。 $LiCoO_2$ 組成を確認した。これを活物質B-Coとする。

(活物質合成例8)  $LiNi_{0.165}Mn_{0.165}Co_{0.67}O_2$  被覆法 (B-11a)

前記実施例6と同様にして正極活物質を製造した。 $LiNi_{0.165}Mn_{0.165}Co_{0.70}O_2$ 組成を確認した。これを活物質B-11aとする。

(活物質合成例9)  $LiNi_{0.01}Mn_{0.04}Co_{0.95}O_2$  被覆法 (B-12a)

前記実施例7と同様にして正極活物質を製造した。 $LiNi_{0.01}Mn_{0.04}Co$

$0.95\text{O}_2$  組成を確認した。これを活物質 B-12a とする。

(活物質合成例 10)  $\text{LiNi}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  共沈法 (B-13b)

原料溶液として、硫酸マンガン 5 水和物 ( $0.0176\text{mol}/1$ ) と硫酸ニッケル 6 水和物 ( $0.0703\text{mol}/1$ ) と硫酸コバルト 7 水和物 ( $1.67\text{mol}/1$ ) とヒドラジン 1 水和物 ( $0.0101\text{mol}/1$ ) が溶解している原料溶液を用いたことを除いては、上記 (活物質合成例 4) と同様にして粉末を得た。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群  $R\bar{3}m$  に帰属される単一相であることがわかった。ICP の結果、 $\text{LiNi}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  組成を確認した。これを活物質 B-13b とする。

(活物質合成例 11)  $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$  共沈法 (B-14b)

原料溶液として、硫酸マンガン 5 水和物 ( $0.738\text{mol}/1$ ) と硫酸ニッケル 6 水和物 ( $0.738\text{mol}/1$ ) と硫酸コバルト 7 水和物 ( $0.282\text{mol}/1$ ) とヒドラジン 1 水和物 ( $0.0101\text{mol}/1$ ) が溶解している原料溶液を用いたことを除いては、上記 (活物質合成例 4) と同様にして粉末を得た。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群  $R\bar{3}m$  に帰属される単一相であることがわかった。ICP の結果、 $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$  組成を確認した。これを活物質 B-14b とする。

(活物質合成例 12)  $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  共沈法 (B-15b)

原料溶液として、硫酸マンガン 5 水和物 ( $0.439\text{mol}/1$ ) と硫酸ニッケル 6 水和物 ( $0.439\text{mol}/1$ ) と硫酸コバルト 7 水和物 ( $0.88\text{mol}/1$ ) とヒドラジン 1 水和物 ( $0.0101\text{mol}/1$ ) が溶解している原料溶液を用いたことを除いては、上記 (活物質合成例 4) と同様にして粉末を得た。

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群  $R\bar{3}m$  に帰属される単一

相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 組成を確認した。これを活物質 B-15b とする。

#### [リチウムマンガン酸化物の調製]

$\text{LiOH}$ および $\text{MnO}_2$ を、元素比 $\text{Li}:\text{Mn}=1.08:1.92$ の割合で混合した懸濁水溶液とし、ロータリーエバポレータを用いて前記懸濁水溶液を減圧乾燥し、固形状の混合塩を得た。前記混合塩を乾燥空気（酸素分率20%）の気流下、温度450℃で12時間仮焼成を行い、続いて温度800℃で24時間加熱処理を行い、焼成物を得た。この焼成物の粉末エックス線回折測定を行ったところ、一般式 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物が確認された。また元素分析の結果、 $\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$ の組成を確認した。これを活物質 A とする。

上記活物質を正極活物質として用い、次に示す手順で図2に示す非水電解質電池を作製し、それぞれ実施例9～16、比較例5～6、比較例1の電池とした。

正極活物質と導電剤であるアセチレンブラックおよび結着剤であるポリフッ化ビニリデン（PVdF）を重量比85:10:5の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて十分混練し、正極ペーストを得る。前記正極ペーストを厚さ20μmのアルミニウム箔集電体上に両面塗布し、プレス加工し、正極を作製する。正極には正極端子16を超音波溶接により溶接する。

負極材料である人造黒鉛（平均粒径6μm、エックス線回折分析による面間隔（ $d_{002}$ ）0.337nm、c軸方向の結晶の大きさ（ $L_c$ ）55nm）とN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を加えて十分混練し、負極ペーストを得る。次に、前記負極ペーストを厚さ15μmの銅箔集電体上に両面塗布後、プレス加工し、負極を作製する。負極には負極端子17を抵抗溶接により溶接する。

ポリプロピレン製の微孔膜をセパレーターとし、負極/セパレーター/正極の順に積層し、扁平形状に捲回し、極群14を得る。

エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートを体積比1:1の割合で混合した混合溶媒に、含フッ素系電解質塩である $\text{LiPF}_6$ を1mol/lの濃度で溶解させ、電解液を作成した。前記電解液中の水分量は20ppm未満とした。

。これを非水電解質として用いる。

外装体 15 として、ポリエチレンテレフタレート ( $15\ \mu\text{m}$ ) / アルミニウム箔 ( $50\ \mu\text{m}$ ) / 金属接着性ポリプロピレンフィルム ( $50\ \mu\text{m}$ ) からなる金属樹脂複合フィルムを用い、前記正極端子 16 及び負極端子 17 の開放端部が外部露出するように注液孔となる部分を除いて気密封止する。

前記注液孔から一定量の非水電解質を注液後、真空状態で前記注液孔部分を熱封口し、設計容量  $800\text{mAh}$  の扁平形のリチウム二次電池を作製する。

得られた電池について、下記の評価試験を行った。

#### (初期充放電試験)

まず、温度  $25^\circ\text{C}$  において、初期充放電を 10 サイクル行う。充電条件は、電流  $0.1\text{ItA}$  ( $10$  時間率)、 $4.2\text{V}$ 、15 時間の定電流定電圧充電、放電条件は、電流  $0.1\text{ItA}$  ( $10$  時間率)、終止電圧を  $3.0\text{V}$  の定電流放電とする。このとき得られた放電容量を「初期放電容量 ( $\text{mAh/g}$ )」とする。

#### (高率放電試験)

続いて、温度  $25^\circ\text{C}$  において、高率放電試験を行う。充電条件は、 $0.2\text{ItA}$  ( $5$  時間率)、 $4.2\text{V}$  の定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流  $2.0\text{ItA}$  ( $0.5$  時間率)、終止電圧  $3.0\text{V}$  の定電流放電とする。このときの放電容量の前記初期放電容量に対する百分率を「高率放電性能値 (%)」とする。

#### (高温充電試験)

前記実施例 1 と同様に高温充電試験を行った。

#### (保存試験)

初期充放電試験に続き、充電末状態の電池をそれぞれ複数個用意し、 $50^\circ\text{C}$  の恒温槽中で 7 日間放置する。恒温槽から電池を取り出し、温度  $20^\circ\text{C}$  において、電流  $0.1\text{ItA}$ 、終止電圧  $3.0\text{V}$  の定電流放電を行い「保存後放電容量」を測定する。各電池について、次の算出式に従い「自己放電率 (%)」を算出する。



$$\text{自己放電率 (\%)} = (\text{保存前放電容量} - \text{保存後放電容量}) / \text{保存前放電容量} \times 100$$

次に、初期充放電試験と同一条件で1サイクルの充・放電を行う。これにより、得られた放電容量を「回復放電容量」とし、各電池について、前記「保存前放電容量」に対する比を求め、「容量回復率 (%)」とする。

(釘刺し試験)

1. 5 A、4.2 V、15時間の定電流定電圧充電を行った充電末状態の電池を用意し、電池の電極面に対して直交する方向に、直径3 mmの金属光沢を有する鉄釘を100 mm/秒の速度で、電池の2/3の厚さまで貫通させる。

正極活物質として、上記した(活物質合成例1～12)によって得られた活物質をそれぞれ単独で用い、電池を作製し、評価試験を行った。結果を活物質名と共に表2に示す。リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物については、一般式 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$ における $|b - c|$ の値と $d$ の値を併記した。

(表 2)

表 2 活物質名	組 成	b - c	d	初期放電容量 (mA h/g)	高率放電性能値 (%)	高温充電容量増加率 (%)
B01-a	LiMn <sub>0.005</sub> Ni <sub>0.005</sub> Co <sub>0.99</sub> O <sub>2</sub>	0	0.99	153	92	1.9
B02-a	LiMn <sub>0.01</sub> Ni <sub>0.01</sub> Co <sub>0.98</sub> O <sub>2</sub>	0	0.98	148	92	2.0
B03-a	LiMn <sub>0.025</sub> Ni <sub>0.025</sub> Co <sub>0.95</sub> O <sub>2</sub>	0	0.95	149	95	1.6
B03-b	LiMn <sub>0.025</sub> Ni <sub>0.025</sub> Co <sub>0.95</sub> O <sub>2</sub>	0	0.95	149	95	1.6
B04-a	LiMn <sub>0.05</sub> Ni <sub>0.05</sub> Co <sub>0.90</sub> O <sub>2</sub>	0	0.9	150	95	1.7
B05-b	LiMn <sub>0.0835</sub> Ni <sub>0.0835</sub> Co <sub>0.833</sub> O <sub>2</sub>	0	0.833	152	92	2.5
B-Co	LiCoO <sub>2</sub>	-	1	156	83	3.7
B11-a	LiMn <sub>0.165</sub> Ni <sub>0.165</sub> Co <sub>0.67</sub> O <sub>2</sub>	0	0.67	151	88	5.0
B12-a	LiMn <sub>0.04</sub> Ni <sub>0.01</sub> Co <sub>0.95</sub> O <sub>2</sub>	0.03	0.95	146	92	3.0
B13-b	LiMn <sub>0.01</sub> Ni <sub>0.04</sub> Co <sub>0.95</sub> O <sub>2</sub>	0.03	0.95	151	94	4.0
B14-b	LiMn <sub>0.42</sub> Ni <sub>0.42</sub> Co <sub>0.16</sub> O <sub>2</sub>	0	0.16	158	83	9.1
B15-b	LiMn <sub>0.25</sub> Ni <sub>0.25</sub> Co <sub>0.50</sub> O <sub>2</sub>	0	0.5	155	86	7.3
A	Li <sub>1.08</sub> Mn <sub>1.92</sub> O <sub>4</sub>	-	-	94	91	2.3

合成方法の違いが性能に与える差について検討する。表 2 から明らかなように、被覆法で合成した活物質 B-03a と、共沈法で合成した活物質 B-03b とは、組成が共に  $\text{LiNi}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$  で表される。ここで、両者の電池性能には何ら差が現れていないことがわかる。

実際、ここに記載した組成範囲内であれば、Co 化合物上に Mn と Ni を被覆する「Mn-Ni 被覆手法」を採用しても、Mn と Ni と Co の「共沈製法」を採用しても、エックス線回折測定による回折線は R 3-m の単一相だけであり、それを裏付けるかのように電気的特性の傾向は同じとなる。このように、Co 比率が大きい場合は、Co の焼結性が高いため、単一の化合物が生成しているものと推定される。

前述したように、本発明に用いるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) の合成方法としては「共沈製法」を用いても「Mn-Ni 被覆手法」を用いてもよいが、d の値が 0.7 以下の場合は、前記「被覆手法」よりも前記「共沈製法」の方が有効的であることを本発明者らは確認している。これは、被覆量が多くなりすぎると、Co 化合物上に析出した Mn と Ni が剥離を起こすためである。また、焼成時に Mn や Ni、特に Mn の拡散が進まず、さらに優先的に Li と結びつこうとするため不純相が生成しやすく、うまく Mn-Ni-Co の固溶体が生成しないため、性能に差が出る可能性が大きいと考えられるからである。

次に、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) の好ましい組成範囲について検討する。表 2 より明らかなように、一般式  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$  において  $|b-c| < 0.03$  とし、且つ、 $0.8 \leq d < 1$  とすることにより、高温充電容量増加率が一層低い値に抑制されていることがわかる。即ち、高温で充電を行っても、正極活物質からのリチウムイオンの過度の引き抜きが抑制された正極活物質が得られた。

#### (実施例 9)

リチウムマンガン酸化物 (A) として前記「活物質 A」を用い、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) として前記「活物質 B-03b」を用い、(

A) : (B) = 95 : 5 の重量比で混合したものを正極活物質として用い、電池を作製した。これを実施例 9 の電池とする。

(実施例 10)

(A) : (B) = 90 : 10 の重量比で混合したものを正極活物質として用いたことを除いては実施例 9 と同様にして電池を作製した。これを実施例 10 の電池とする。

(実施例 11)

(A) : (B) = 70 : 30 の重量比で混合したものを正極活物質として用いたことを除いては実施例 9 と同様にして電池を作製した。これを実施例 11 の電池とする。

(実施例 12)

(A) : (B) = 50 : 50 の重量比で混合したものを正極活物質として用いたことを除いては実施例 9 と同様にして電池を作製した。これを実施例 12 の電池とする。

(実施例 13)

(A) : (B) = 30 : 70 の重量比で混合したものを正極活物質として用いたことを除いては実施例 9 と同様にして電池を作製した。これを実施例 13 の電池とする。

(実施例 14)

(A) : (B) = 10 : 90 の重量比で混合したものを正極活物質として用いたことを除いては実施例 9 と同様にして電池を作製した。これを実施例 14 の電池とする。

(実施例 15)

(A) : (B) = 5 : 95 の重量比で混合したものを正極活物質として用いたことを除いては実施例 9 と同様にして電池を作製した。これを実施例 15 の電池とする。

(実施例 16)

リチウムマンガン酸化物 (A) として前記「活物質 A」を用い、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) として前記「活物質 B-05b」を用い、(A) : (B) = 50 : 50 の重量比で混合したものを正極活物質として用い、電池を作製した。これを実施例 16 の電池とする。

(比較例 5)

前述の、正極活物質として「活物質 A」を単独で用いた電池を比較例 5 の電池とする。

(参考例 1)

前述の、正極活物質として「活物質 B-03b」を単独で用いた電池を参考例 1 の電池とする。

(比較例 6)

リチウムマンガン酸化物 (A) として前記「活物質 A」を用い、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) として前記「活物質 B-15b」を用い、(A) : (B) = 50 : 50 の重量比で混合したものを正極活物質として用い、電池を作製した。これを比較例 6 の電池とする。

実施例 9 ~ 16 の電池、比較例 5 ~ 6 の電池、参考例 1 の電池の初期充放電試験、高率放電試験、保存試験の結果を表 3 に示す。

上記初期容量試験に供した電池を前記「釘刺し試験」に供した。評価の目安として、釘を刺した際に、釘刺し部から白煙が確認できたか否かについて調べ、表 3 中に白煙が確認できたものを「×」印、白煙が観察できなかったものを「○」

印で示した。

(表 3)

表 3

電池	Bの活物質名	Bの混合比率 (重量%)	初期放電容量 (mA h/g)	高率放電性能値 (%)	自己放電率 (%)	容量回復率 (%)	針刺し試験
比較例 5	—	0	94	91.0	15.4	90.9	○
実施例 9	B-O3b	5	97	91.1	15.3	91.0	○
実施例 10	B-O3b	10	100	91.4	14.8	91.6	○
実施例 11	B-O3b	30	114	91.8	12.0	94.2	○
実施例 12	B-O3b	50	119	92.2	10.9	96.0	○
実施例 13	B-O3b	70	133	92.6	10.2	97.1	○
実施例 14	B-O3b	90	144	93.8	9.6	97.9	○
実施例 15	B-O3b	95	146	94.8	9.5	98.0	○
参考例 1	B-O3b	100	149	95.0	9.5	98.0	×
実施例 16	B-O5b	50	120	91.1	10.7	96.2	○
比較例 6	B-15b	50	117	87.3	9.3	96.7	○

実施例 9 ～ 15 の電池と比較例 5 の電池との比較から分かるように、リチウムマンガン酸化物 (A) にリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) を混合することで、充放電容量が増加する。このことは、リチウムマンガン酸化物 (A) にリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) を混合しても、Li の挿入・脱離反応が阻害されることが無いことを示している。

また、リチウムマンガン酸化物 (A) にリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) を混合することで、リチウムマンガン酸化物 (A) の欠点とされる自己放電率が抑制され、その後の回復を含めた保存特性が改善されており、リチウムマンガン酸化物 (A) にリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) を混合することでリチウムマンガン酸化物 (A) 自体の保存特性を改善する作用があることを示している。また、リチウムマンガン酸化物 (A) とリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) との混合比率は、5 : 95 ～ 90 : 10 が好ましく、30 : 70 ～ 90 : 10 とすることが特に好ましいことがわかる。

この作用の要因については、リチウムマンガン酸化物 (A) にリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) を混合することで、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) が、保存中に生じるリチウムマンガン酸化物 (A) からの  $Mn^{2+}$  の溶出を抑制している事が挙げられるが、その機構については未だ明らかではない。

また、リチウムマンガン酸化物 (A) にリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) を混ぜることで高率放電性能が改善されていることがわかる。ところが、比較例 6 の電池の結果にみるように、Co 組成比が少ないリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物を混合した場合には、高率放電特性は実施例 9 ～ 16 の電池よりも悪いばかりでなく、リチウムマンガン酸化物 (A) を単独で用いた比較例 5 の電池よりも悪いものとなった。このように、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) 中の Co 組成比は、電池の高率放電性能に大きく影響を与えるので、一般式  $Li_aMn_bNi_cCo_dO_e$  における d の値は 0.6 以上、好ましくは 0.8 以上とすることが重要であり、 $0.8 \leq c < 1$  であることが好ましい。



また、釘刺し試験の結果、正極活物質としてリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（B）を単独で用いた参考例 1 の電池については釘刺し部からの白煙が確認できたが、リチウムマンガン酸化物（A）を混合した正極活物質を用いたその他の電池については白煙が確認されず、リチウムマンガン酸化物（A）が特徴とする熱安定性が維持されていた。以上の結果から、正極に前記リチウムマンガン酸化物（A）と前記リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（B）を混合して用いた本発明電池は、前記リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（B）のみを用いた電池に比べて熱安定性が向上しているので、特に高い熱安定性が求められる大容量の大型電池に適している。また、実施例 9～15 の電池が設計容量 800mAh と小容量の扁平形リチウム二次電池であることからわかるように、正極に前記リチウムマンガン酸化物（A）と前記リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（B）を混合して用いた本発明電池は、小容量の小型電池に用いても、熱安定性を向上させるといった本発明の効果が発揮される点で適していることはいうまでもない。

#### <産業上の利用可能性>

本発明によれば、高いエネルギー密度を有し、優れた高率放電性能を有し、高温で充電した場合においても電池性能の低下が少ない電池を得ることのできる正極活物質、及び、これを用いた非水電解質電池を提供できる。

また本発明によれば、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物の特徴である高い熱安定性を維持し、エネルギー密度が高く、優れた高率放電性能を有し、自己放電を抑制し保存性能に優れた非水電解質電池を提供できる。

## 請 求 の 範 囲

1. 少なくともリチウム (Li)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) および酸素 (O) より構成され、次の化学組成式；



$$\begin{aligned} &(\text{但し、} \quad 0 < a \leq 1.3 \\ &\quad |b - c| \leq 0.05 \\ &\quad 0.6 \leq d < 1 \\ &\quad 1.7 \leq e \leq 2.3 \\ &\quad b + c + d = 1 \quad ) \end{aligned}$$

で示される複合酸化物を含む正極活物質。

2. 少なくともリチウム (Li)、マンガン (Mn)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co) および酸素 (O) より構成され、次の化学組成式；



$$\begin{aligned} &(\text{但し、} \quad 0 < a \leq 1.3 \\ &\quad |b - c| < 0.03 \\ &\quad 0.8 \leq d < 1 \\ &\quad 1.7 \leq e \leq 2.3 \\ &\quad b + c + d = 1 \quad ) \end{aligned}$$

で示される複合酸化物を含む正極活物質。

3. 請求の範囲第1項または第2項に記載の正極活物質を含む正極と、負極と、非水電解質とを備える非水電解質電池。

4. 正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、前記正極は、一般式  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表されスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物 (A) と、一般式  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$  で表され  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) とを含むことを

特徴とする非水電解質電池。

但し、

$$0 < a \leq 1.3$$

$$|b - c| \leq 0.05$$

$$0.6 \leq d < 1$$

$$1.7 \leq e \leq 2.3$$

$$b + c + d = 1$$

5. 正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質電池において、前記正極は、一般式  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表されスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物 (A) と、一般式  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_e$  で表され  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) とを含むことを特徴とする非水電解質電池。

但し、

$$0 < a \leq 1.3$$

$$|b - c| < 0.03$$

$$0.8 \leq d < 1$$

$$1.7 \leq e \leq 2.3$$

$$b + c + d = 1$$

6. 前記正極は、前記 (A) と前記 (B) とを 5 : 95 ~ 90 : 10 の比率 (重量比) で含むことを特徴とする請求の範囲第 4 項または第 5 項に記載の非水電解質電池。

図 1

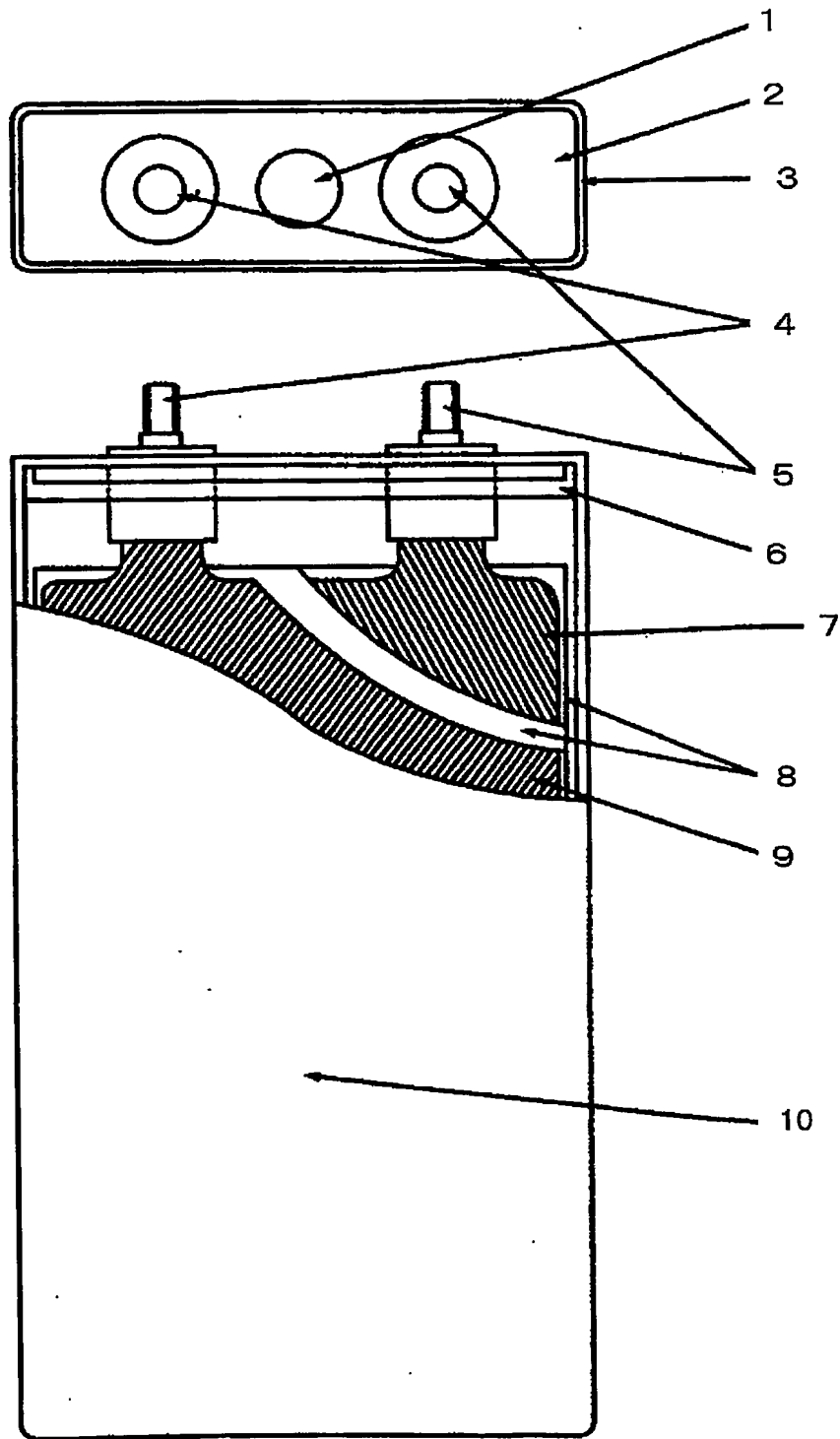


FIG. 2

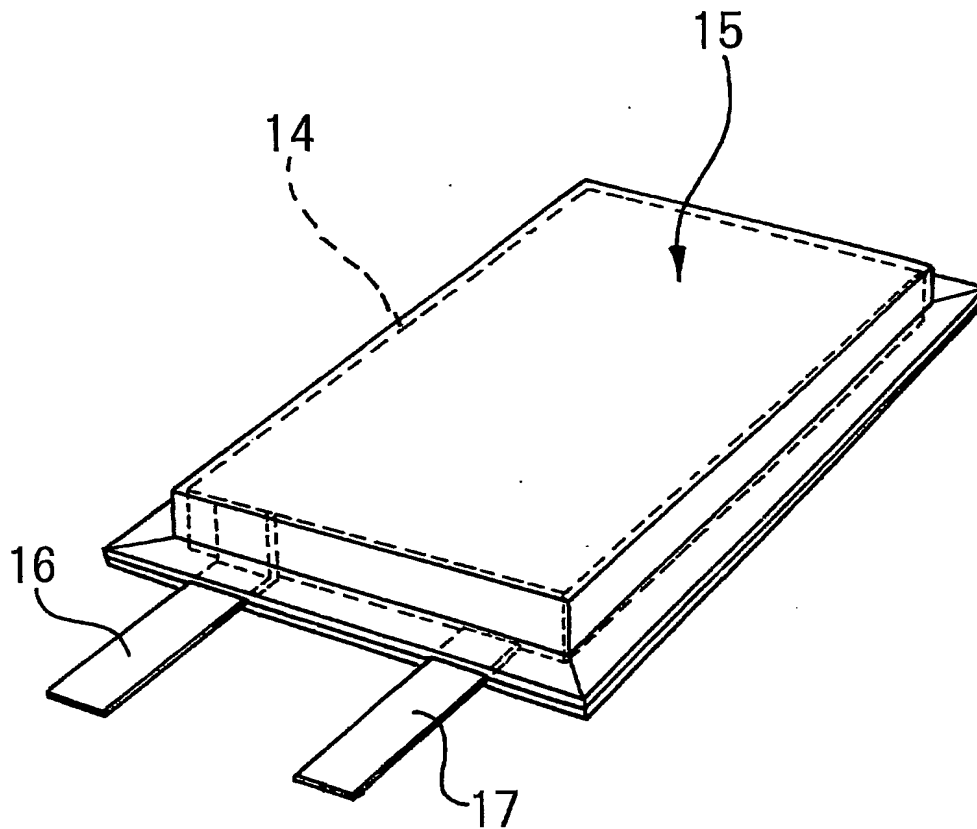


図 3

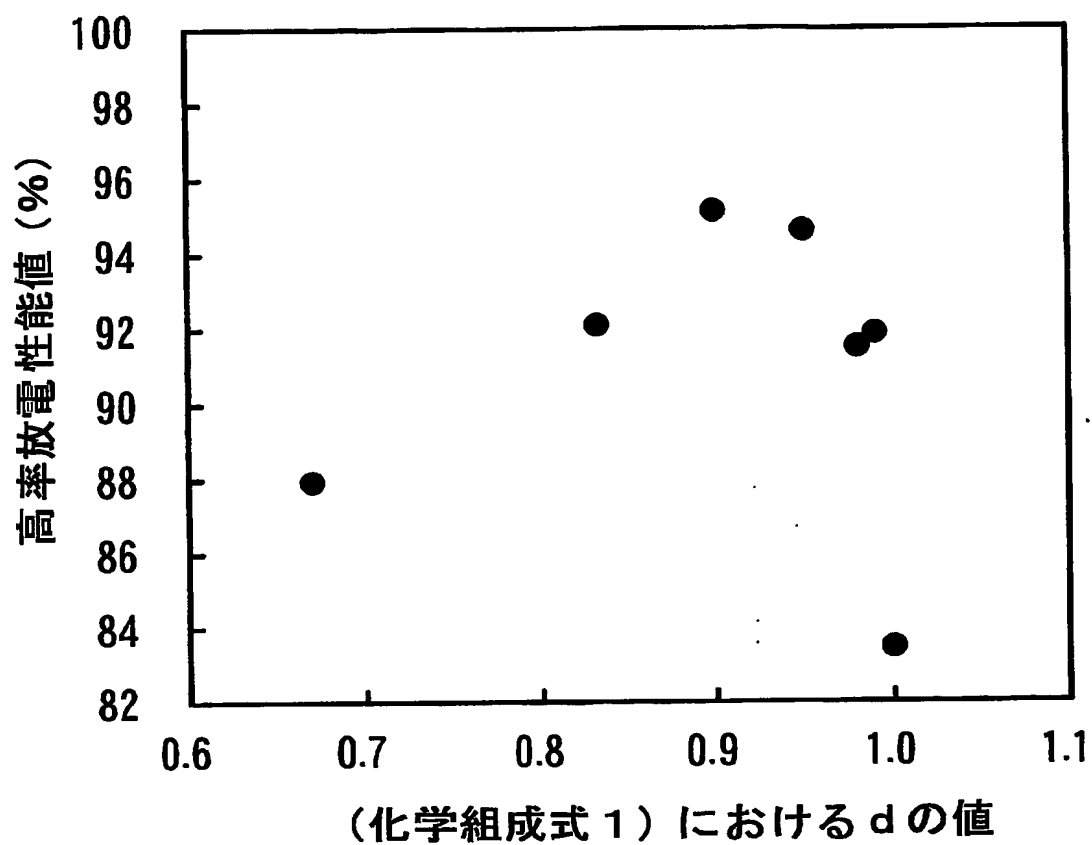
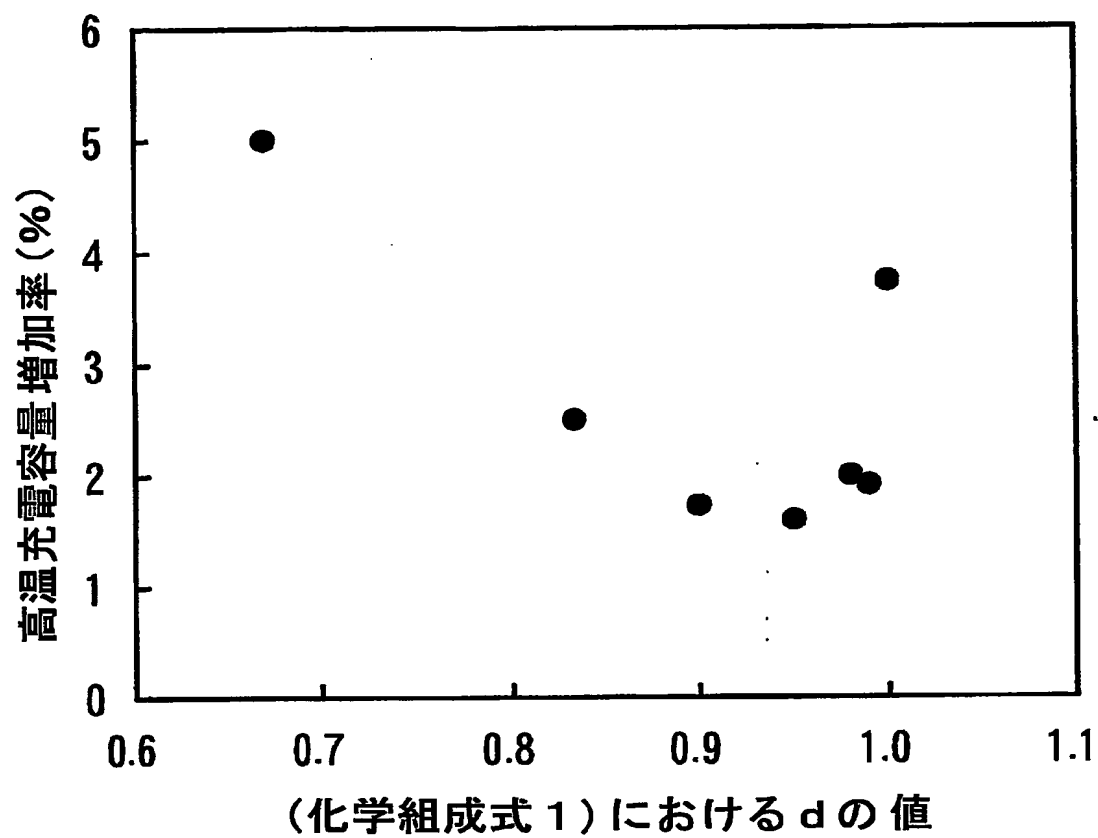


図 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03691

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58, 4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/36-4/62, 4/02, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X E,Y	JP 2003-142075 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Claims 1, 7; mode 4 (Family: none)	1-3 4-6
P,X	JP 2002-110253 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 12 April, 2002 (12.04.02), Claims 1 to 2 & EP 1193782 A2 & US 2002/61443 A1 & CN 1345101 A	1-6
P,X	JP 2002-151076 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 24 May, 2002 (24.05.02), Comparative examples 8, 11; Fig. 3 & EP 1207575 A2 & CN 1356737 A	1, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
15 July, 2003 (15.07.03)

Date of mailing of the international search report  
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03691

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-289731 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims 1 to 3; example 16 & EP 872450 A1 & US 6040090 A & CA 2234874 A	1-3 4-6
X Y	JP 05-242891 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 September, 1993 (21.09.93), Claim 1; example 1; Fig. 2 (Family: none)	1-3 4-6
X Y	JP 04-106875 A (Honda Motor Co., Ltd.), 08 April, 1992 (08.04.92), Claim 1; Fig. 1 (Family: none)	1-3 4-6
P,Y	JP 2002-100358 A (Seimi Chemical Co.Ltd.), 05 April, 2002 (05.04.02), Claims 1, 2, 4; Par. Nos. [0042], [0043] (Family: none)	4-6
Y	JP 2000-077071 A (NEC Corp.), 14 March, 2000 (14.03.00), Claims 1 to 7; Par. No. [0121] & WO 00/13250 A1 & EP 1117145 A1	4-6
E,A	JP 2003-142091 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-6
E,A	JP 2003-092108 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 March, 2003 (28.03.03), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0012], [0013] (Family: none)	1-6
P,A	JP 2003-059490 A (Kabushiki Kaisha Tanaka Kagaku Kenkyusho), 28 February, 2003 (28.02.03), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-3
P,A	JP 2003-017060 A (Sony Corp.), 17 January, 2003 (17.01.03), Claims 1 to 9 (Family: none)	1-6
P,A	JP 2002-304993 A (Yuasa Corp.), 18 October, 2002 (18.10.02), Claims 1, 12; Fig. 2 (Family: none)	1-3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03691

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1189296 A2 (ILION TECHNOLOGY CORP.), 20 March, 2002 (20.03.02), Claims 1 to 25 & JP 2002-110167 A	1-3
A	JP 10-255846 A (FDK Corp.), 25 September, 1998 (25.09.98), Claim 3 (Family: none)	1-3
A	JP 08-213015 A (Sony Corp.), 20 August, 1996 (20.08.96), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/58, 4/02, 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M4/36-4/62, 4/02, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X E, Y	JP 2003-142075 A (松下電器産業株式会社), 20 03.05.16, 請求項1, 7, 実施の形態4 (ファミリーなし)	1-3 4-6
P, X	JP 2002-110253 A (三洋電機株式会社), 200 2.04.12, 請求項1-2 & EP 1193782 A2 & US 2002/61443 A1 & CN 1345101 A	1-6
P, X	JP 2002-151076 A (日本電池株式会社), 200 2.05.24, 比較例8, 11, 図3 & EP 1207575 A2 & CN 1356737 A	1, 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.07.03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

## C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 10-289731 A (三洋電機株式会社), 1998. 1 0. 27, 請求項1-3, 実施例16 & EP 872450 A 1 & US 6040090 A & CA 2234874 A	1-3 4-6
X Y	JP 05-242891 A (三洋電機株式会社), 1993. 0 9. 21, 請求項1, 第1実施例, 図2 (ファミリーなし)	1-3 4-6
X Y	JP 04-106875 A (本田技研工業株式会社), 199 2. 04. 08, 請求項1, 図1 (ファミリーなし)	1-3 4-6
P, Y	JP 2002-100358 A (セイミケミカル株式会社), 2 002. 04. 05, 請求項1, 2, 4, 【0042】, 【004 3】 (ファミリーなし)	4-6
Y	JP 2000-077071 A (日本電気株式会社), 200 0. 03. 14, 請求項1-7, 【0121】 & WO 00/ 13250 A1 & EP 1117145 A1	4-6
E, A	JP 2003-142091 A (三洋電機株式会社), 200 3. 05. 16, 請求項1-2 (ファミリーなし)	1-6
E, A	JP 2003-092108 A (三菱化学株式会社), 200 3. 03. 28, 請求項1-3, 【0012】, 【0013】 (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2003-059490 A (株式会社田中化学研究所), 2 003. 02. 28, 請求項1-4 (ファミリーなし)	1-3
P, A	JP 2003-017060 A (ソニー株式会社), 2003. 01. 17, 請求項1-9 (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2002-304993 A (株式会社ユアサコーポレーショ ン), 2002. 10. 18, 請求項1, 12, 図2 (ファミリーなし)	1-3
A	EP 1189296 A2 (ILION TECHNOLOGY CORPORATION), 2002. 03. 20, CLAIMS 1-25, & JP 2002-110167 A	1-3
A	JP 10-255846 A (富士電気化学株式会社), 199 8. 09. 25, 請求項3 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 08-213015 A (ソニー株式会社), 1996. 0 8. 20, 請求項1-3 (ファミリーなし)	1-3